

# SYNERGYSTIC BLEND OF AMINE/AMIDE AND ESTER/ALCOHOL FRICTION MODIFYING AGENTS FOR IMPROVED FUEL ECONOMY OF AN INTERNAL COMBUSTION ENGINE

**Patent number:** JP5509125T

**Publication date:** 1993-12-16

**Inventor:**

**Applicant:**

**Classification:**





**- international:** **C10M133/02; C10M141/06; C10M133/00; C10M141/00;**  
(IPC1-7): C10M141/06; C10M141/06; C10M129/72;  
C10M129/72; C10M129/76; C10M129/76; C10M133/16;  
C10M133/16; C10M141/06; C10M141/06; C10N30/06;  
C10N30/06; C10N40/25; C10N40/25

**- european:** C10M133/02; C10M141/06

**Application number:** JP19910514276T 19910730

**Priority number(s):** US19900560839 19900731

**Also published as:**

 WO9202602 (A1) ✓  
 EP0553100 (A1)  
 EP0553100 (B1)  
 CA2086757 (C)

**Report a data error here**

Abstract not available for JP5509125T

Abstract of corresponding document: **WO9202602**

The fuel economy of an internal combustion engine can be improved by adding to the lubricating oil used to lubricate the crankcase of said engine a synergistic blend of amine/amide and ester/alcohol friction modifying agents.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

## ⑫ 公表特許公報(A)

平5-509125

⑬ 公表 平成5年(1993)12月16日

⑭ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 10 M 141/06

識別記号

庁内整理番号  
9159-4H※審査請求 未請求  
予備審査請求 有

部門(区分) 3(3)

(全 12 頁)

⑯ 発明の名称 内燃機関の燃料の経済性を改善するための、アミン/アミド及びエステル/アルコール  
摩擦緩和剤の相乗性ブレンド⑰ 特 願 平3-514276  
⑱ 出 願 平3(1991)7月30日⑲ 翻訳文提出日 平5(1993)1月19日  
⑳ 国際出願 PCT/US91/05392  
㉑ 国際公開番号 WO92/02602  
㉒ 国際公開日 平4(1992)2月20日

優先権主張 ㉓ 1990年7月31日 ㉔ 米国(US) ㉕ 560,839

㉖ 発 明 者 ヨネト、ヤスヒコ 神奈川県藤沢市渡内309-4  
㉗ 出 願 人 エクソン・ケミカル・パテン アメリカ合衆国、ニュー・ジャージー州 07036、リンデン、イー  
ツ・インク スト・リンデン・アベニュー 1900

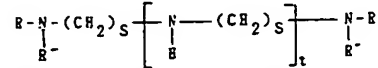
㉘ 代 理 人 弁理士 山崎 行造 外2名

㉙ 指 定 国 AT(広域特許), BE(広域特許), CA, CH(広域特許), DE(広域特許), DK(広域特許), ES(広域特許), FR(広域特許), GB(広域特許), GR(広域特許), IT(広域特許), JP, LU(広域特許), NL(広域特許), SE(広域特許)

最終頁に続く

## 請 求 の 範 囲

1. 一以上のアミン/アミド摩擦緩和剤及び一以上のエステル/アルコール摩擦緩和剤を含む摩擦緩和剤のブレンドであって、当該ブレンドのアミン/アミド:エステル/アルコールの重量比が1:10乃至約10:1であり、当該アミド/アミン摩擦緩和剤が、全炭素原子数約6乃至約36の、線状又は分枝、飽和又は不飽和の脂肪族カルボン酸の一以上と、全窒素原子数約2乃至約20の、ポリアミンの一以上との反応により製造されており、そして、当該エステル/アルコール摩擦緩和剤が、全炭素原子数約6乃至約36の、線状又は分枝、飽和又は不飽和の脂肪族カルボン酸の一以上と多価アルコールの一以上との反応により製造されている、摩擦改良剤のブレンド。
2. 当該アミド/アミン摩擦緩和剤及び当該エステル/アルコール摩擦緩和剤の各々が、全炭素原子数約7乃至約24の酸の一以上から製造される、請求項1に記載の摩擦緩和剤のブレンド。
3. 当該アミン/アミド摩擦緩和剤及び当該エステル/アルコール摩擦緩和剤の各々が、イソステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リシノール酸及びそれらの混合物からなる群から選ばれる酸から製造される、請求項2に記載の、摩擦緩和剤のブレンド。
4. 当該ポリアミンが、式:



(式中、R及びR'は、水素、C<sub>1</sub>乃至C<sub>20</sub>の直鎖又は分枝連鎖のアルキル基、C<sub>1</sub>乃至C<sub>12</sub>アルコキシC<sub>1</sub>乃至C<sub>1</sub>。アルキレン基及びC<sub>1</sub>乃至C<sub>12</sub>アルキルアミノC<sub>1</sub>乃至C<sub>1</sub>。アルキレン基から成る群から独立に選ばれ、各sは、2乃至6の同じ又は異なる数であり、tは、0から10までの数であるが、第一又は第二アミノ基が二以上存在するように、t=0のときはR又はR'の少なくとも一つはHでなければならないことを条件とする)

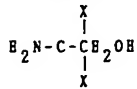
で表される脂肪族飽和アミンを含む、請求項第1項に記載の、摩擦緩和剤のブレンド。

5. 当該ポリアミンが、1,2-ジアミノエタン、1,3-ジアミノプロパン、1,4-ジアミノブタン、1,6-ジアミノヘキサン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、1,2-プロピレンジアミン、ジ-(1,2-プロピレン) トリアミン、ジ-(1,3-プロピレン) トリアミン、N,N-ジメチル-1,3-ジアミノプロパン、N,N-ジ-(2-アミノエチル) エチレンジアミン及びN-ドデシル-1,3-プロパングジアミンから成る群から選ばれる、請求項4に記載の、摩擦緩和剤のブレンド。
6. 当該多価アルコールが、炭素原子数3乃至15、そしてヒドロキシル基の数が3以上の脂肪族アルコールで

ある、請求項1に記載の、摩擦緩和剤のブレンド。

7. 当該多価アルコールが、グリセロール、エリトリトール、ペンタエリトリトール、マンニトール、ソルビトール、1,2,4-ヘキサントリオール及びテトラヒドロキシペンタンから成る群から選ばれるアルコールである、請求項6に記載の、摩擦緩和剤のブレンド。

8. 当該多価アルコールが、式：



[式中、Xはアルキル又はヒドロキシアルキル基であり、アルキル基の炭素原子数は1乃至3であり、一以上のX置換基は式： $(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ （式中nは1乃至3である）で表わされるヒドロキシアルキル基である）で表わされる2,2-二置換-2-アミノ-1-アルカノールである]、請求項1に記載の、摩擦緩和剤のブレンド。

9. 当該アミノアルコールがトリス（ヒドロキシメチル）アミノメタンを含む、請求項8に記載の、摩擦緩和剤のブレンド。

10. 主要量の潤滑粘度の油、組成物の全重量を基準にして約0.01乃至約2重量%のアミン／アミド摩擦緩和剤、及び約0.01乃至約2重量%のエステル／アルコール摩擦改良剤を含む油性組成物であって、当該アミド／アミン摩擦緩和剤が、全炭素原子数約6乃至約36の線状又は分枝の、飽和又は不飽和の脂肪族カルボン酸の一

以上と、窒素原子数約2乃至約12のポリアミンの一以上との反応により製造されており、そして当該エステル／アルコール摩擦緩和剤が、全炭素原子数約6乃至約36の線状又は分枝、飽和又は不飽和の脂肪族カルボン酸の一以上と多価アルコールの一以上との反応により製造されている、油性組成物。

11. 約20乃至約80重量%の潤滑油及び約20乃至約80%のアミド／アミン摩擦緩和剤とエステル／アルコール摩擦改良剤のブレンドを含む添加剤濃縮物であって当該ブレンドのアミド／アミン：エステル／アルコールの重量比が、1：10乃至約10：1であり、当該アミド／アミン摩擦緩和剤が、全炭素原子数約6乃至約36の線状又は分枝、飽和又は不飽和の脂肪族カルボン酸の一以上と、窒素原子数約2乃至約12のポリアミンの一以上との反応により製造されており、そして当該エステル／アルコール摩擦緩和剤が、全炭素原子数約6乃至約36の線状又は分枝、飽和又は不飽和の脂肪族カルボン酸の一以上と、多価アルコールの一以上との反応により製造されている、添加剤濃縮物。

12. クランクケースに請求項10に記載の潤滑モーター油組成物を添加することを含む、クランクケースを備える内燃機関により駆動される車の燃料経済性を改善する方法。

## 明 細 書

内燃機関の燃料の経済性を改善するための、アミン／アミド及びエステル／アルコール摩擦緩和剤の相乗性ブレンド

### 発明の背景

#### 発明の分野

本発明は、内燃機関の燃料経済性を改善する方法に関し、そして、そのような結果を達成するために内燃機関のクランクケース潤滑油に添加する摩擦緩和剤の相乗性ブレンドに関する。摩擦緩和剤の相乗性ブレンドは、

(a) 例えば、オレイン酸及び／又はイソステアリン酸のようなカルボン酸と、ジエチレントリアミン又はテトラエチレンペンタミンのようなアミンとの反応により生成するアミン／アミド摩擦緩和剤及び

(b) グリセリンモノオレエート及び／又はグリセリンモノリシノレエートのようなエステル／アルコール摩擦緩和剤

の組合わせを含む。摩擦緩和剤の相乗性ブレンドを用いることにより摩擦の達成され増大された減少により階層Ⅱの燃料経済性を満たす、エンジン潤滑油の配合が可能になる。

#### 従来技術の説明

化石燃料資源の先細り及びそのような燃料の必然的価

格上昇に対する恒常的恐れが、大気に吐き出す有害な放出物の量を減少させることに對する国の命令による要求と相俟って、燃料の経済性、特に自動車の燃焼機関の燃料経済性を改善することに多大な関心を引き起こしている。

このような関心が、より清潔な燃焼組成物の発見及び優れた燃料経済性、すなわち、燃料のガロン当り車のより高い走行マイル数、をもたらし多種の燃料及び／又はエンジン潤滑油組成物の発見に導いている。

米国特許第4,584,112号に開示されている、このような発見の一つは、内燃機関のクランクケースを、潤滑粘度の炭化水素油、kg当り15乃至25ミリモルの亜鉛0.0-ジ（2-エチルヘキシル）ホスホロジトエート（phosphorodithioate）及び0.25乃至2重量%のペンタエリトリトールモノオレエートで本質的に構成される潤滑油組成物で潤滑することを含む。

米国特許第4,492,640号及び4,492,642号も、内燃装置における燃料消費を減少させる方法を開示している。これらの特許はいずれも、摩擦減少化合物を内燃機関用の潤滑及び／又は燃料組成物に添加することを開示している。米国特許第4,492,640号に開示されている摩擦減少配合物は、アルコキシル化アルコールとヒドロキシルフィドの混合物のホウ素誘導体を含み、一方、米国特許第4,492,642号に開示されている摩擦減少化合物は、ホウ酸処理剤と、アンモニアと化合させたヒドロカルビ

ルエポキシドとの反応による生成物を含む。

米国特許第4,512,903号は、さらに別の摩擦減少化合物、すなわち、モノ-又はポリ-ヒドロキシ-置換の脂肪族モノカルボン酸及び第一又は第二アミンから製造されるアミドを含む潤滑組成物を開示している。

オートマチックトランスミッション、すなわち、連続可変トランスミッションにおいて又は農業用トラクターの湿式クラッチ、又は湿式 (wet) ブレーキを含む部品用潤滑油として、基油及び摩擦緩和剤を含む潤滑油組成物を使用することが、欧州特許出願第286,996号に開示されている。その欧州特許出願の潤滑油組成物に用いられる摩擦改良化合物は、燐酸エステル、亜燐酸エステル、燐酸エステルのアミン塩、亜燐酸エステルのアミン塩、ソルビタン脂肪酸エステル、ペンタエリトリール脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、トリメチロールプロパン脂肪酸エステル、グリコール脂肪酸エステル、カルボン酸、カルボン酸アミド、カルボン酸エステル、カルボン酸の金属塩、脂肪及び油、高級アルコール及び硫黄含有化合物のような摩擦緩和剤を含むと述べられている。開示されている多くの摩擦緩和剤は単独で又は互いに組合わせて用いることができる。この欧州特許出願には、潤滑油組成物は、優れた摩擦特性を示し、経時的に殆ど変化せず、そして、酸化に対する優れた安定性を特徴とすると記載されている。しかし、開示されている潤滑油組成物を、クランクケースの潤滑剤として用いる

ンペンタミンの反応生成物のようなアミン/アミドの0.01乃至約2.0重量%を、グリセリンモノオレエートのようなエステル/アルコールの約0.01乃至約2.0重量%と組合わせて、内燃機関のクランクケースを潤滑するために使用する他の標準的潤滑油組成物に添加する場合、燃料の経済性における顕著な改善が達成されることが今や見出だされた。

従って、本発明は、潤滑粘度の油及び、酸又は酸混合物とポリアミンとの反応により製造される化合物 (A) の一以上及び酸又は酸の混合物とポリオールとの反応により製造される化合物 (B) の一以上との相乗性ブレンドを含むクランクケース潤滑油組成物を提供する。

本発明は又、潤滑油及び、アミン/アミド及びエステル/アルコール摩擦緩和剤の相乗性ブレンドを含む潤滑添加剤濃縮物を提供する。本発明はさらに、摩擦緩和剤の相乗性ブレンドが内燃機関の燃料消費の減少を促進することを企図している。それ故、本発明は、このような機関のクランクケースに、本明細書に開示する摩擦緩和剤の相乗性ブレンドを含有する潤滑組成物を添加することを含む、内燃機関の燃料経済性改善方法を提供する。

#### 特定の実施態様の詳細な説明

前述の通り、本発明の、摩擦緩和剤の相乗性ブレンドは、(A) アミン/アミド摩擦緩和剤及び (B) エステル/アルコール摩擦緩和剤を含む。

アミン/アミド摩擦緩和剤は、酸又は酸の混合物をポ

ことは示唆されていないし、燃料の経済性に對し考えられる効果について何も説明されていない。

類似の開示が日本の出願公開第60-173097号に記載されている。この日本の出願公開は、オートマチックトランスミッションに有用であり、そして、基油及び摩擦緩和剤を含む潤滑油組成物を開示している。その潤滑油組成物は、酸化及び経時的性質の変化に對し高い安定性を示し、低いシフトショック (shift shock) 及び高いトランスミッショントルク及び耐蝕性を示す。日本出願公開に開示されている摩擦緩和剤は、燐酸エステル、亜燐酸エステル又はそれらのアミン塩、ソルビタン、ペンタエリトリール、グリセリン、トリメチロールプロパン、又はグリコールの脂肪酸エステル、カルボン酸又はそれらのアミド、エステル又は金属塩及び、脂肪又は油、高級アルコール又は硫黄含有化合物を含む。日本出願公開は、潤滑油組成物を内燃機関のクランクケースに添加することの可能性について説明しておらず、燃料の経済性について何も説明していない。

#### 図面の説明

第一図は、対照のHR油を使用する場合に比較してエネルギー節約油 (Energy Conserving oil) 又はエネルギー節約II型油を使用する場合に得られる効率における変化の百分率をグラフにより表すものである。

#### 発明の概要

脂肪酸 (例えば、イソステアリン酸) とテトラエチレ

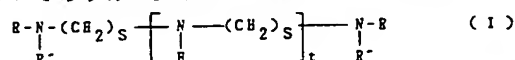
リアミン又はそれらの混合物と反応させることにより製造できる。ポリアミンとの反応に適切な酸は、全炭素原子数約6乃至約36、一般的には炭素原子数約7乃至約24、そして好ましくは、炭素原子数約14乃至約20の脂肪酸を含む。酸は線状又は分枝、そして飽和又は不飽和のものでよい。リノール酸二量体のような二量体もまた有用である。

ポリアミンとの反応に適切な酸の例は次の通りであるがこれに限定しない：酪酸、イソ吉草酸、カプロン酸、ヘプタン酸、2-エチルヘキサン酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、エイコソン (eicosoic) 酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リシノール酸、ベヘン酸、エルカ酸、ベヘノール (behenolic) 酸、リノール酸二量体、ココナツ油脂肪酸、パーム核油脂肪酸、タル油脂肪酸等及びそれらの混合物。好ましい酸又は酸の混合物の全炭素原子数は、平均約7乃至約24、そしてより好ましくは約14乃至約20でなければならない。

リシノール酸のようなヒドロキシ脂肪酸の使用が特に好ましいことが見出だされている。本発明のアミン/アミド及びエステル/アルコール摩擦緩和剤の製造においてヒドロキシ脂肪酸を使用するとき、例外的な性能特性の得られる理由は完全には理解されていないが、摩擦緩和剤のヒドロキシ脂肪酸部分の炭素連鎖内の一又はそれ

より多くのヒドロキシ基の故に摩擦緩和剤の隣接分子間に、より強い凝集力が存在し、その結果界面の潤滑がより有効になると考えられる。

アミン/アミド摩擦緩和剤を生成するため前述の酸と反応するのに有用なアミンは、ポリアミン又はポリアミンの混合物を含む。ポリアミンは、約2乃至約60、好ましくは、3乃至約10の全炭素原子を分子中に含むのが一般的である。有用なアミンは、一般的に、分子当たり約2乃至約20の全炭素原子、一般的には約2乃至約14、そして好ましくは、2乃至約12の炭素原子を含む。これらのアミンは、ヒドロカルビルアミンであり得るか又は、その他の非妨害基、例えば、アルコキシ基、アミド基、ニトリル基、イミダゾリン基等を含むヒドロカルビルアミンであり得る。好ましいアミンは、一般式：

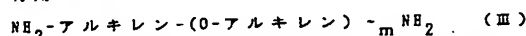


(式中、R及びR'は、水素、C<sub>1</sub>乃至C<sub>25</sub>の直鎖又は分枝連鎖のアルキル基、C<sub>1</sub>乃至C<sub>12</sub>アルコキシC<sub>2</sub>乃至C<sub>6</sub>アルキレン基、C<sub>1</sub>乃至C<sub>12</sub>アルキルアミノC<sub>2</sub>乃至C<sub>6</sub>アルキレン基から成る群から独立に選ばれ、各sは、2乃至6、好ましくは、2乃至4の同じ又は異なる数であり、そしてtは0乃至10、好ましくは2乃至7の数である。もし、t=0の場合、第一又は第二アミノ基が少なくとも二つ存在するためにR又はR'の少なくとも一つはHでなければならない)

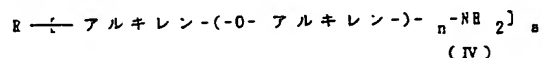
ダゾリン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン等を含むがこれに限らない。

アミン化合物の市販混合物を使用するのが有利である。例えば、アルキレンアミンの一つの製造方法は、アルキレンジハライド(エチレンジクロリド又はプロピレンジクロリドのような)のアンモニアとの反応を包含するがその結果、窒素の対がアルキレン基と結合して、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン及び異性体のピペラジンのような化合物を形成している、複雑なアルキレンアミンの混合物がもたらされる。分子当たり平均約5乃至7の炭素原子数の、ポリ(エチレンアミン)化合物の安価な混合物が「ポリアミンH」、「ポリアミン400」、「ダウポリアミンE-100」等のような商品名で市販されている。

有用なアミンは式：



(式中、mは約3乃至70、好ましくは10乃至35の値を有する)及び



(式中、nは、nの全合計が約3乃至約70、そして好ましくは約6乃至約35であるという条件で約1乃至40の値を有し、Rは、炭素原子数が10までの多価の飽和炭化水素基であり、aは3乃至6の数である)

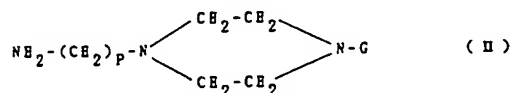
で表されるようなポリオキシアルキレンポリアミンも含

のアミンを含む、脂肪族の飽和アミンである。

適切なアミン化合物の例は次の通りであるがこれに限定しない：1,2-ジアミノエタン、1,3-ジアミノプロパン、1,4-ジアミノブタン、1,6-ジアミノヘキサン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミンのようなポリエチレンアミン、1,2-プロピレンジアミン、ジ-(1,2-プロピレン)トリアミン、ジ-(1,3-プロピレン)トリアミンのようなポリプロピレンアミン、N,N-ジメチル-1,3-ジアミノプロパン、N,N-ジ-(2-アミノエチル)エチレンジアミン、N-ドデシル-1,3-プロパンジアミン、ジ-及びトリ-牛脂アミン、N-(3-アミノプロピル)モルホリンのようなアミノモルホリン等。

その他の有用なアミン化合物は次のものを含む：

1,4-ジ(アミノメチル)シクロヘキサンのような脂環式ジアミン及びモルホリン、イミダゾリン及び一般式：



(式中、Gは水素及び炭素原子数1乃至3のオメガ-(非第三)アミノアルキレン基から成る群から独立に選ばれ、そしてpは1乃至4の数である)

のN-アミノアルキルピペラジンのような複素環式化合物を含む。このようなアミンの例は2-ペンタデシルイミ

む。式III又はIVのアルキレン基は、炭素原子数約2乃至7、そして好ましくは約2乃至4の直鎖又は分枝連鎖であってよい。

前述のポリオキシアルキレンポリアミン、好ましくは、ポリオキシアルキレンジアミン及びポリオキシアルキレントリアミンは、約200乃至約4,000そして好ましくは、約400乃至約2,000の範囲内の平均分子量を持つ。好ましいポリオキシアルキレンポリアミンは、ポリオキシエチレンジアミン及びポリオキシプロピレンジアミン及びポリオキシプロピレントリアミンを含み、平均分子量は約200乃至2,000の範囲である。ポリオキシアルキレンポリアミンは市販されており、例えば、ジェファソン・ケミカル・カンパニー・インコーポレテッド(Jefferson Chemical Company Inc.)から「ジェファミンズ(Jeffamines) D-230、D-400、D-1000、D-2000、T-403」などの商品名で入手できる。

なおその他の有用なアミンは、式：



[式中、Zは $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ (式中、nは1乃至6)又は $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_a-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_p(\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_b-$ (式中、m及びm'は各々1以上であり、そしてm+m'は2乃至5であり、pは1乃至4であり、aは1乃至20の数である)]

で一般化できるものである。

その他のアミンには、C<sub>12</sub>乃至C<sub>20</sub>のアルキル、C<sub>6</sub>

乃至C<sub>10</sub>のアリール、ヒドロキシル、チオール、シアノ、エトキシ、重合度が2乃至10のポリオキシエチレン及びポリオキシプロピレン及びその他の適合性のある、非反応性の官能基のようなC-置換基を持つポリアミノプロピルアミンが含まれるが、N-置換のポリアミンは、環脱水反応における大環式化合物の製造においては適切な反応物ではない。すなわち、窒素原子は-NH または-NH<sub>2</sub>でなければならない。Zが、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH)<sub>n</sub>、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- (式中、nは1乃至3である) か又は-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH)<sub>m</sub>、(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)(NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub> - (式中、m及びm'は前述の通りである) のが好ましい。

アミンは、10乃至95重量%の酸物質を含有する油溶液を、約160乃至200℃、好ましくは180乃至190℃に一般的には2乃至6例えば3乃至5時間、希望量の水が除去されるまで加熱することにより酸物質例えば、オレイン酸と容易に反応する。

アミンは、酸物質からアミドを生成するのに有効な量においても使用してよいが、アミンと酸を、約1:10乃至1:1、好ましくは約1:4乃至2:3の酸アミン当量比において接触させるのが一般的である。

エステル/アルコール摩擦緩和剤は、酸又は酸の混合物をポリオール又はそれらの混合物と反応させることにより製造できる。使用するのに適切な酸は前述の酸を含む。

ドロキシエチル)-シクロヘキサン、1,4-ジヒドロキシ-2-ニトロ-ブタン、1,4-ジ-(2-ヒドロキシエチル)-ベンゼン、グルコース、ラムノース、マンノース、グリセルアルデヒド及びガラクトース等のような炭水化物、ジ-(2-ヒドロキシエチル)アミン、トリ-(3-ヒドロキシプロピル)アミン、N,N'-ジ-(ヒドロキシエチル)-エチレンジアミンのようなアミノアルコール、アリールアルコールとステレンとの共重合体、N,N'-ジ-(2-ヒドロキシエチル)グリシン及びそれらの低級一価及び多価脂肪族アルコールなどとのエステルを含む。

脂肪族アルコールの中に、ポリエチレンオキシドの反復単位のようなエーテル基を含むアルカンポリオールならびにヒドロキシル基が3以上であり、その中の1以上が、オクタン酸、オレイン酸、ステアリン酸、リノール酸、ドデカノン酸又はタル油酸のような、炭素原子数が8乃至約30のモノカルボン酸によりエステル化された多価アルコールが含まれる。このような部分的にエステル化された多価アルコールの例は、ソルビトールのモノオレエート、グリセロールのモノオレエート、グリセロールのモノステアレート、ソルビトールのジステアレート、及びエリトリトールのジドデカノエートである。

発明において用いられるアルコールには、チオビスエタノール及びアミノアルコールのような窒素又は硫黄含有アルコールも含まれる。

有用なアミノアルコール化合物は、ヒドロキシル基の

本発明において使用するポリオールは、炭素原子数が約100以下そしてヒドロキシル基の数が約2乃至約10の脂肪族多価アルコールを含む。これらのアルコールは構造及び化学組成において全く多様なものであってよく、例えば、これらは、置換又は非置換、封鎖又は非封鎖、分枝連鎖又は直鎖のもの等希望に応じて使用できる。代表的なアルコールは、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、ブチレングリコールのようなアルケレングリコール及び、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ジブチレングリコール、トリブチレングリコールのようなポリグリコール及び、アルケレンラジカルの炭素原子数が2乃至約8のその他のアルケレングリコール及びポリアルケレングリコールを含む。その他の有用な多価アルコールは、グリセロール、グリセロールのモノメチルエーテル、ペンタエリトリトール、ジペンタエリトリトール、トリペンタエリトリトール、9,10-ジヒドロキシステアリン酸、9,10-ジヒドロキシステアリン酸のエチルエステル、3-クロロ-1,2-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ヘキサジオール、2,3-ヘキサジオール、ピナコール、テトラヒドロキシペンタン、エリトリトール、アラビトール、ソルビトール、マンニトール、1,2-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジオール、1,4-(2-ヒ

数が2乃至3であり、炭素原子の総数が4乃至8の2,2-二置換-2-アミノ-1-アルカノールを含む。このアミノアルコールは式：



(式中、Xは、アルキル基の炭素原子数は1乃至3であるアルキル又はヒドロキシアリル基であり、X置換基の少なくとも一つ、好ましくは両方が、nを1乃至3とする、(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OHの構造のヒドロキシアリル基である)により表される。このようなアミノアルコールの例は、2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール、2-アミノ-2-エチル-1,3-プロパンジオール及び2-アミノ-2-(ヒドロキシメチル)-1,3-プロパンジオールを含む。そして後者は、THAM、すなわち、トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタンとしても知られる。THAMは、その有効性、入手性及び低価格の故に特に好ましい。

エステル中間体の好ましい種類は、炭素原子数20までの脂肪族アルコール、特に炭素原子数3乃至15の脂肪族アルコールから製造されるものである。この種類のアルコールは、グリセロール、エリトリトール、ペンタエリトリトール、ジペンタエリトリトール、トリペンタエリトリトール、グルコン酸、グリセルアルデヒド、グルコース、アラビノース、1,7-ヘプタンジオール、2,4-ヘプタンジオール、1,2,3-ヘキサントリオール、1,2,4-ヘキ

サントリオール、1,2,5-ヘキサントリオール、2,3,4-ヘキサントリオール、1,2,3-ブタントリオール、1,2,4-ブタントリオール、キナ酸、2,2,6,6-テトラキス(ヒドロキシメチル)-シクロヘキサノール、1,10-デカンジオール、ジギタロース等を含む。ヒドロキシ基の数が3以上であり、炭素原子数15までの脂肪族アルコールから製造されたエステルが特に好ましい。

本発明において使用するエステル/アルコール摩擦減少剤を製造するのに特に好ましい多価アルコールの種類は、炭素原子数が、3乃至15、特に3乃至6であり、ヒドロキシ基の数が3以上の多価アルコールである。このようなアルコールは、すでに詳細に記述したアルコールにおいて例示され、そして、グリセロール、エリトリール、ペンタエリトリール、マンニトール、ソルビトール、1,2,4-ヘキサントリオール及びテトラヒドロキシペンタン等により代表される。

ポリオール成分は、反応器内のポリオールと酸の混合物を溶媒不存在下で約130℃乃至約180℃、一般的には約140℃乃至約160℃、そして好ましくは、約145℃乃至約150℃の温度において、反応を行わせるのに十分な時間、一般的には約4乃至約6時間加熱することにより、酸成分、例えばリシノール酸又はオレイン酸と容易に反応させることができる。粘度及び/又は反応速度を制御するため、任意に、酸、ポリオール及び/又は生成するエステル/アルコール製品のための溶媒を用いてよい。

潤滑油のクラックケース潤滑油として従来使用されている基油を含む。このような基油としては、天然のものの方がより大きい利益を与えるが、天然品又は合成品でよい。

従って、本発明の添加剤の相乗性ブレンドを、ジカルボン酸のアルキルエステル、ポリグリコール及びアルコール、ポリ- $\alpha$ -オレフィン、アルキルベンゼン、燐酸の有機エステル、ポリシリコン油等のような合成基油の中に組み込むのが適切である。

天然基油は、原油の起源、例えば、パラフィン系、ナフテン系、混合、パラフィン-ナフテン系等に関し、ならびにそれらの製造、例えば、蒸留範囲、直留又は分解、水添精製、溶媒抽出等に関し広範囲に異なる鉱物質潤滑油を含む。

さらに詳細に述べると、本発明の組成物に使用できる天然の潤滑油基本原料は、直留鉱物質潤滑油、すなわち、パラフィン系、ナフテン系、アスファルト系、又は混合の基本原油からの留出物であるか、又は、所望により各種のブレンド油が、残渣油、特にアスファルト成分の除去された残渣油と同様に用いられる。油は、酸、アルカリ及び/又は粘土又は塩化アルミニウムのようなその他の薬品を用いる従来の方法で精製されるか又は、これらの油が、例えば、フェノール類、二酸化硫黄、フルフラール、ジクロロジエチルエーテル、ニトロベンゼン、クロトンアルデヒドの溶媒を用いる溶媒抽出、モレキュラーシーブなどにより製造される抽出油であってもよい。

本発明において有用なエステル/アルコール製品を製造するためのポリオール成分との反応に適切な酸は、アミン/アミド摩擦緩和剤に関連して既に記述したものと同一酸である。

発明の好ましい一つの実施態様において、酸、例えばオレイン酸、そして、より好ましくは、リシノール酸のようなヒドロキシ酸が、ポリオール、例えば、グリセロールと、酸対グリセロールのモル比、2:1において反応する。實際上、酸対ポリオールの比は変化する。例えば、酸対ポリオールの比は、約3:1から約1:1まで変化する。酸/ポリアミン付加物の場合のように、反応混合物中の酸のモル過剰を維持する必要がある。

#### 組成物

本発明のアミン/アミド及びエステル/アルコール摩擦緩和剤ブレンドを潤滑粘度の油に加えて、そのような油組成物により潤滑されたクラックケースを有する内燃機関の燃料経済性を測定したとき、このブレンドは例外的に良好な摩擦減少特性を与えることが明らかになった。

それ故、本発明による摩擦緩和剤の相乗性ブレンドは、各種の添加剤が溶解又は分散する基油を使用する内燃機関クラックケース潤滑油のような油性の物質の中に超込むか溶解させて使用される。

本発明の潤滑組成物の製造用として適切な基油は、自動車及びトラックのエンジン、船舶及び鉄道用ディーゼルエンジン等のようなスパーク点火及び圧縮点火の内燃機

潤滑油基本原料の粘度は、100℃において一般的に約2.5乃至約12、好ましくは、約2.5乃至約9センチストークスであるのが都合がよい。

そこで、本発明で企図された摩擦緩和剤のブレンドは、一般に主要量、すなわち、50重量%より多い量で存在する潤滑油及び一般に少量、すなわち、50重量%未満であるが、当該摩擦緩和剤の存在しない場合より予想外に著しい摩擦減少特性を与えるのに有効な量で存在する摩擦緩和剤のブレンドを含む潤滑油組成物を製造するのに使用できる。選ばれた種類の潤滑油組成物に対する特定の要求を満たすため、その他の従来の添加物を希望に応じ選定して含有させることができる。

本発明の摩擦緩和剤は、油溶性であるか、適切な溶媒の助けにより油に溶解させ得るか、油中に安定に分散し得るものである。油溶性、可溶性又は安定な分散性という用語を本明細書において用いる場合、それは必ずしも、物質がすべての割合において可溶性、溶解性、相溶性であること、又は油に懸濁し得ることを意味しない。そうではなくて、摩擦緩和剤は、油が使用される環境においてそれらの目的とする作用を発揮するのに十分な範囲まで油に、例えば、可溶性であるか安定に分散し得ることを意味する。なお、必要に応じて、他の添加剤をさらに超込むことによって、特定の摩擦緩和剤のより高濃度の超込みが可能になることもある。

それ故、有効量のアミン/アミド及びエステル/アル

コール摩擦緩和剤を潤滑油組成物に組込むことができるが、そのような有効量は、当該潤滑油組成物に、当該組成物の重量を基準として一般的に約0.01乃至約2、好ましくは約0.2乃至約0.5重量%のアミン／アミド摩擦緩和剤の量を、そして、一般的に約0.01乃至約2、好ましくは約0.2乃至約0.5重量%のエステル／アルコール摩擦緩和剤の量を供給するのに足りるものであればよい。又、アミン／アミド摩擦緩和剤対エステル／アルコール摩擦緩和剤の重量比は、一般的に約1:10乃至10:1、好ましくは約1:2乃至2:1であればよい。

本発明の摩擦緩和剤は従来の方法によって潤滑油に組込むことができる。それ故、これらは、一般的にトルエン又はテトラヒドロフランのような適切な溶媒の助けを用いて希望水準の濃度で油に分散又は溶解させることにより直接油に加えることができる。このような配合は室温又は高温において行われる。別の方法として、摩擦緩和剤を適切な油溶性溶媒及び基油と混合して濃縮物を生成し、次にその濃縮物を潤滑油基本原料と混合して、最終の混合物を得る。濃縮物は一般に、濃縮物の重量を基準にして、約20乃至約80重量%、好ましくは約20乃至約60重量%のブレンドされた摩擦緩和剤及び一般的に約80乃至約20重量%、好ましくは約60乃至約20重量%の基油を含む。

本発明の摩擦緩和剤ブレンド用の潤滑油基本原料は、添加剤をその中に組込むことにより選ばれた機能達成

するように適合されて、潤滑油組成物（すなわち、配合物）を生成するのが一般的である。

このような配合物に一般に存在する添加剤の代表例は、分散剤、粘度改良剤、腐食防止剤、酸化防止剤、その他の摩擦緩和剤、消泡剤、磨耗防止剤、流動点降下剤等を含む。

粘度改良剤は、潤滑油に高温及び低温の操作性を与え、そして潤滑油が高温において安定な剪断応力を保持し、そしてまた低温において許容できる粘度又は流動性を示すことを可能にする。

粘度改良剤は、一般的にポリエステルを含む高分子量の炭化水素ポリマーである。粘度改良剤はまた、分散剤の性質の追加のような、他の性質又は機能を含むように応用してもよい。

これらの油溶性粘度改良ポリマーは、ゲル透過クロマトグラフィー又は膜浸透圧測定により決定すると、一般的に $10^3$ 乃至 $10^6$ 、好ましくは $10^4$ 乃至 $10^6$ 、例えば20,000乃至250,000の数平均分子量を持つ。

適切な粘度改良剤の代表例は、ポリイソブチレン、エチレンとプロピレンの共重合体、ポリメタクリレート、メタクリレート共重合体、不飽和ジカルボン酸とビニル化合物の共重合体及びスチレンとアクリル酸エステルとの共重合体を含む、本技術分野で知られたいずれかの種類である。

防蝕剤としても知られる腐食防止剤は、潤滑油組成物

と接触する金属部分の品質低下を減少させる。腐食防止剤の例は、ジアルキルジチオ燐酸亜鉛、燐硫化炭化水素、及び燐硫化炭化水素とアルカリ土類金属硫化物又は水酸化物との、好ましくは、アルキル化フェノール又はアルキルフェノールチオエステルの存在下で、そしてまた好ましくは、二酸化炭素の存在での、反応による生成物である。燐硫化炭化水素は、テルペン、ポリイソブチレンのようなC<sub>10</sub>乃至C<sub>20</sub>のオレフィンポリマーの重質石油部分のような適切な炭化水素を、5乃至30重量%の燐の硫化物と、1/2乃至15時間、65°乃至320°Fの温度で反応させて製造される。燐硫化炭化水素の中和は、米国特許第1,969,324号に開示されている方法により行い得る。

酸化防止剤は、鉱油が使用中に劣化する傾向を減少させるものであり、その劣化は、スラッジ及び金属表面のワニス状の沈着物のような酸化の生成物により証明される。このような酸化防止剤は、好ましくは、C<sub>10</sub>乃至C<sub>20</sub>のアルキル側鎖を持つアルキルフェノールチオエステルのアルカリ土類金属塩、例えば、カルシウムノニルフェノールスルフィド、バリウム-*tert*-オクチルフェニルスルフィド、ジオクチルフェニルアミン、フェニル- $\alpha$ -ナフチルアミン、燐硫化又は硫化炭化水素などを含む。

潤滑油配合物に加えられる得る適切な追加の摩擦緩和剤の代表例は、脂肪酸エステル及びアミドを開示する米国

特許第3,933,659号、ポリイソブチエニル無水コハク酸-アミノアルカノールのモリブデン錯体を開示する米国特許第4,176,074号、二量体化脂肪酸のグリセロールエステルを開示する米国特許第4,105,571号、アルカンホスホン酸塩を開示する米国特許第3,779,928号、ホスホネートとオレアミドとの反応生成物を開示する米国特許第3,778,375号、S-カルボキシアルキレンヒドロカルビルスクシンイミド、S-カルボキシアルキレンヒドロカルビルスクシンアミド酸及びそれらの混合物を開示する米国特許第3,852,205号、N-(ヒドロキシアルキル)アルケニルスクシンアミド酸又はスクシンイミドを開示する米国特許第3,879,306号、ジ-（低級アルキル）亜燐酸塩とエポキシドの反応生成物を開示する米国特許第3,932,290号及び、燐硫化N-(ヒドロキシアルキル)アルケニルスクシンイミドのアルキレンオキシド付加物を開示する米国特許第4,028,258号などに見られる。前述の引用の開示は、参考として本明細書に組込む。本発明のアミド／アミン及びエステル／アルコール摩擦緩和剤のブレンドと組合わせて用いるのに最も好ましい摩擦緩和剤は、また本明細書に参考としてその開示を組込んである米国特許第4,344,853号に開示されているような、コハク酸エステル、又はそれらの金属塩、ヒドロカルビル置換コハク酸又は無水物の金属塩及びチオビスアルカノールである。

分散剤は、使用中の酸化による油不溶物を流体中の懸



濁状態に維持し、スラッジが凝集及び沈殿又は金属部分上に沈積するのを防止する。適切な分散剤は、高分子量のポリアリケニルスクシンイミド、例えば、油溶性ポリイソブチレン無水コハク酸の、テトラエチレンペンタミンのようなエチレンアミンとの反応生成物及びそれらのホウ酸処理塩を含む。

流動点降下剤は、流体が流れたり又は注ぎ得る温度を低下させる。このような降下剤はよく知られている。流体の低温流動性を効果的に最適化するこれらの添加剤は、一般的に、C<sub>8</sub>乃至C<sub>18</sub>のジアルキルフマレートビニルアセテート共重合体、ポリメタクリレート及びワックスナフタレンである。泡の制御は、ポリシロキサン系の消泡剤、例えばシリコン油及びポリジメチルシロキサンにより可能である。

磨耗防止剤は、その名の示す通り、金属部分の磨耗を減少させる。従来の磨耗防止剤の代表は、ジアルキルジチオホスホン酸亜鉛、ジアリールジチオホスホン酸亜鉛及びスルホン酸マグネシウムである。

これらの多くの添加剤のいくつかは、効果の多重性、例えば、分散剤-酸化防止剤を提供できる。この手法はよく知られているので本明細書ではさらに説明を要しない。

組成物は、これらの従来の添加剤を含有するとき、それらの正常な本来の機能を提供するのに有効な量で基油に配合されるのが一般的である。このような添加剤の有

効量の代表例を次に例示する。

添加剤	容積%	重量%
粘度改良剤	0.01	1-4
腐食防止剤	0.01-1	0.01-1.5
酸化防止剤	0.01-1	0.01-1.5
分散剤	0.1-7	0.1-8
流動点分散剤	0.01-1	0.01-1.5
洗浄剤/防錆剤	0.01-2.5	0.01-3
消泡剤	0.001-0.1	0.001-0.15
磨耗防止剤	0.001-1	0.001-1.5
摩擦緩和剤	0.01-3	0.01-1.5
潤滑基油	残部	残部

他の添加剤も使用されるとき、一又はそれより多くの当該他の添加剤と共に摩擦緩和剤ブレンドの濃縮された溶液又は分散体を含む添加剤濃縮物（前述の濃縮物の量における）（当該濃縮物が添加剤混合物を構成する場合は本明細書において添加剤パッケージと呼ぶ）を調製し、潤滑油組成物を形成するのに数種の添加剤が同時に基油に加えられるようにすることが必要ではないが望ましい。添加剤濃縮物の潤滑油中への溶解は、溶媒により、そして緩やかな加熱を伴う混合により容易になるが、これは必須ではない。濃縮物又は添加剤パッケージは、摩擦緩和剤のブレンド及び任意に加える添加剤を適切な量におい

て含有するように配合され、その添加剤パッケージを予め定められた量の基油と混合するとき最終の配合物における所望の濃度を与えるのが一般的である。従って、本発明の摩擦緩和剤のブレンドは、活性成分を、合計量で、一般的に約2.5乃至約90重量%、好ましくは約5乃至約75重量%、そして非常に好ましくは約8乃至約50重量%の適切な比率における添加剤を含有し、残部が基油である、添加剤パッケージを生成するため、その他の望ましい添加剤と共に少量の基油又は他の相溶性のある溶媒中に加えることができる。

最終的な配合物は一般的に、約10重量%の添加剤パッケージ及び残部の基油を用いる。

本明細書に記載する当該重量%はすべて、添加剤の活性成分(A. I.)含有量、及び/又は各添加剤のA. I. 重量の和プラス全体の油又は希釈剤の重量に相当する、添加剤パッケージ又は配合物の全重量に基づく。

本発明は次の実施例を参考にすることによりさらに理解されるであろう。この実施例において、部はすべて重量部であり、分子量はすべて特記しない限り数平均分子量であり、そして発明の好ましい実施態様が含まれる。

#### 実施例 1 (アミン/アミド摩擦緩和剤の製造)

約847g(3モル)のオレイン酸及び189g(1モル)のテトラエチレンペンタミン(TEPA)を反応フラスコに装入した。次に、混合物を、不活性(N<sub>2</sub>)雰囲気下で約190℃まで加熱し、蒸留により水を除いた。約

20時間後、反応は完了したと考えられたので反応混合物を冷却し、濾過した。反応生成物はオレイン酸-TEPA摩擦緩和剤を含み、全酸価(TAN)は約6.0であることが明らかになった。

本発明に基づき製造した摩擦緩和剤ブレンドを含む潤滑油配合物の試料を、標準的な球-円筒(ball-on-cylinder)試験に付した。摩擦緩和剤を含まないか、本発明の範囲外の摩擦緩和剤を含む類似の試料配合物も試験した。

与えられた油配合物の摩擦性能を予測する球-円筒(BOC)試験は、W. E. ワッデイ(Waddey)、H. シャウプ(Shaub)、J. M. ペコラード(Pecorard)及びR. A. カーレイ(Carley)、「インブルーブド・フューエル・エコノミー・バイア・エンジン・オイルズ(Improved Fuel Economy Via Engine Oils)」、SAEペーパー第780,599号(1978年)に記載されている。

この試験は、鋼-鋼の界面潤滑の摩擦係数を試験する。これらは燃料効率の良いエンジン油(FEED)選定における「第一段階」の選別手段として用いられている。BOCの条件は、「純粋な」界面-摩擦(BL)を表すものと考えられている。FEEDの選別にこれを用いることが、TFロンストラップ(Lonstrup)、H. E. バチェラン(Bacheran)、及びC. R. スミス(Smith)、「テストイング・ザ・フューエル・エコノミー・キャ

ラクタリスティックス・オブ・エンジン・オイルズ (Testing the Fuel Economy Characteristics of Engine Oils) J、S A E ペーパー第 790.949 号 (1979 年) に記載されている。

B O C 装置は基本的に、クロム鋼の回転円筒及びその上に一定の垂直荷重 (normal load) で保持される定位置の鋼球で構成される。円筒は一部試験油に浸漬しており、試験油は円筒の表面に分布する。鋼の球に関する制動力が一次可変差変圧器 (L V D T) により計測され、ストリップチャートに記録される。円筒の磨耗路の断面は、表面輪郭計を用い後に検査される。

B O C 試験条件 / パラメーター :

- ・ ロックウェル硬度、62乃至64の A I S I 52100 の合金鋼球
- ・ ロックウェル硬度、20の A I S I 52100 の合金鋼円筒
- ・ 円筒の回転速度 - 約 0.26
- ・ 潤滑剤受器内に湿り空気を溜立たせる
- ・ 円筒にかかる荷重 - 4 kg
- ・ 潤滑剤温度 - 120℃
- ・ 試験時間 - 50 分

1 = 界面摩擦係数 :  $\mu = \frac{\text{引く力}}{\text{垂直荷重}}$

垂直荷重の B L は、潤滑剤本体の粘度に依存しないが、B L は、潤滑剤の化学的性質及び金属の表面 (ピールビ

に対する結果を観察した。試験の初期段階 (8乃至16分間) において、比較配合物 3 及び配合物 4、5 及び 6 のみが、摩擦の減少における有意な効果を示した。第二段階 (16乃至32分間) において、配合物、4、5 及び 6 の外に比較配合物 1 も大きな摩擦減少効果を示した。試験期間を総括すると、ロキシオール G 11 及びオレイン酸 / T E P A (配合物 6) の場合に摩擦減少における有意な相乗性効果が示された。そして、三種類の摩擦緩和剤、ロキシオール G 11、グリセリンモノ-及びジオレエート及びオレイン酸 / T E P A を含む系 (配合物 5) の場合には、最大の摩擦減少が観察された。

前述の結果に基づいて、比較配合物 1、比較配合物 7 及び配合物 5 に対し、標準 A S T M シーケンス (sequence) VI 試験を行った。

シーケンス VI 試験の手順 (S A E ・ J I 423、1988 年 5 月) は、エンジン油を評価し、そして、乗用車、ワゴン車及び軽量 (8500 ポンド G V W 又はそれ未満) トラック用のエネルギー節約エンジン油を識別するために用いられる。推奨されている実施方法 (J I 423) は、ある運転条件におけるエネルギー節約特性を持ち、そして、「エネルギー節約」(階層 I) 又は「エネルギー節約 II」(階層 II) として分類される、エンジン油の格付けを含む。シーケンス VI 試験手順 (S A E ・ J I 423、1988 年 5 月) に規定される定義によれば、エネルギー節約 (階層 I) 及びエネルギー節約 II (階層 II) のエンジン油は、

一層) に支配される。

球-円筒試験に用いた基油配合物は、精製された基本鉱油、分散剤、粘度指数向上剤、流動点降下剤及びジアルキルジチオ磷酸亜鉛耐磨耗剤のみを含む、S G / 階層 I (Tier I) 10W30 クランクケース潤滑油配合物であった。この基本配合物に対し、摩擦緩和剤を加えない場合 (対照) の他、次のものを添加した : 0.1 重量 % のロキシオール (Loxio) G 11 [ヘンケルコーポレーション (Berkel Corporation) から市販されている、グリセリンモノリシノレエート摩擦緩和剤 (比較配合物 1) ]、0.2 重量 % のグリセリンモノ-及びジ-オレエート摩擦緩和剤 (比較配合物 2)、0.2 重量 % の、実施例 1 のオレイン酸 / T E P A 摩擦緩和剤 (比較配合物 3)、0.2 重量 % のグリセリンモノ-及びジ-オレエート及び 0.2 重量 % の、実施例 1 のオレイン酸 / T E P A のブレンド (配合物 4)、0.1 重量 % のロキシオール G 11、0.2 重量 % のグリセリンモノ-及びジオレエート及び 0.2 重量 % のオレイン酸 / T E P A からなるブレンド (配合物 5)、0.1 重量 % のロキシオール G 11 及び 0.2 重量 % のオレイン酸 / T E P A のブレンド (配合物 6)、又は、0.1 重量 % のロキシオール G 11 及び 0.2 重量 % のグリセリンモノ-及びジ-オレエートのブレンド (比較配合物 7)。

球-円筒試験を 120 °C において 50 分を行い、各配合物に

A S T M リサーチレポート第 R R : P D O 2 : 1204 号、「フューエル・エフィシエント・エンジン・オイル・ダイナモメーター・テスト・ディベロップメント・アクティビティーズ、ファイナルレポート、パート II、1985 年 8 月 (Fuel Efficient Engine Oil Dynamometer Test Development Activities, Final Report, Part II, August 1985) 」に記載されている手順を用い、特定の A S T M 基準油と比較するとき、燃料消費量の少ないことを実証する潤滑剤である。

シーケンス VI の手順は、候補の油の燃料消費を、等価燃料経済性改善 (Equivalent Fuel Economy Improvement) (E F E I) に関し、A S T M ・ H R (高基準) S A E 20W-30 ニュートニアン (Newtonian) 油のそれと次の式 :

$$E F E I = \frac{[0.65 (\text{段階 } 150) + 0.35 (\text{段階 } 275) - 0.61]}{1.38}$$

により比較する

この式は、5-車手順 [1986 年、A S T M ブック・オブ・スタンダード (Book of Standards) のボリューム 05.03 の D-2 プロポーザル P 101 として公開された] として知られ、エネルギー節約 (階層 I) のカテゴリーを満たすエンジン油を評価するためだけの代替方法である古い手順の二つの段階において得られたデータを変換するのに用いられる。

5-車手順を用い、階層 I のエネルギー節約要求を満た

たすためには、候補油は、ASTMブック・オブ・スタンダードのボリューム05.03の提示(D-2プロポーザルP101)として公開されており、本明細書の第1図にグラフで示す格付けの性能限度を満たさなければならない。候補油を用いた場合の5社平均燃料消費は、基準油HRを用いた場合より、1%以上少なく、そして95%下側信頼水準(LCL 95)の最小値は0.3%以上でなければならない。基準油HR-2を使用するとき、候補油の平均燃料消費は、基準油のそれより、ある最小LCL 95において1.5%以上少なくななければならない。シーケンスVI試験を用いるとき、試験の二つの段階において得られる結果は、上の式を用いて等価な5-車の改善百分率に変換される。

シーケンスVI試験からの等価燃料経済性改善(EFEI)は、前述の格付けのD-2プロポーザルP102の限度を満たさなければならないが、5-車手順にのみ適用されるLCL 95の要求は除外される。エネルギー節約Ⅱとして分類されるべき候補油に対し、前述の、そして第1図にグラフで示す等価燃料経済性改善(EFEI)は、HR-2と比較するとき最小2.7%でなければならない。

それ故、「エネルギー節約」(階層Ⅰ)として分類されるエンジン油は乗用車、ワゴン車及び軽量トラックの燃料経済性を、標準の試験手順において、標準の基準油より1.5%以上のEFEIを改善するように処方される。

また、「エネルギー節約Ⅱ」(階層Ⅱ)として分類される油は、乗用車、ワゴン車及び軽量トラックの燃料経済性を、標準の試験手順において標準の基準油より2.7%以上のEFEIを改善するように処方される。勿論、「エネルギー節約」又は「エネルギー節約Ⅱ」と分類されたエンジン油を使用する個々の車の運転者により達成される実際の燃料経済性は異なる。何故なら、車及びエンジンの種類、エンジン製造上の相違、エンジンの機械的条件及び保守、以前に使用した油、運転条件及び運転の習慣を含む多くの要因があるからである。

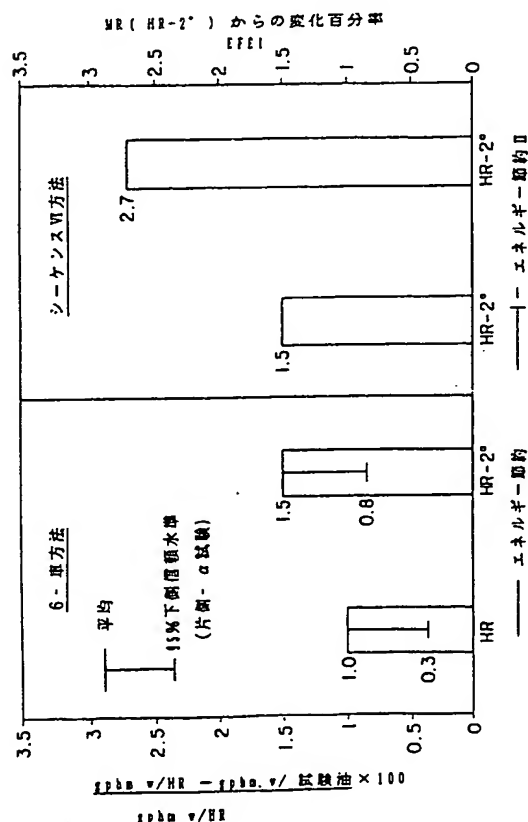
シーケンスVI試験の結果、比較配合物1に対して2.47のEFEI%、比較配合物7に対して2.65のEFEI%、配合物5に対して2.86のEFEI%であった。それ故、本発明の摩擦緩和剤のブレンドは、階層Ⅱの燃料経済性、すなわち、約2.7以上のEFEI%を達成するため使用できることは明白である。

当業者にとって明白なように、上記の開示及び例示のための実施例、表及び説明に基づき、発明の各種の改良を行うか追及することは可能であるが、それらは開示の範囲又は下記の請求項に記載する発明の範囲から逸脱するものではない。

#### 要 約

内燃機関のクランクケースを潤滑するために使用する潤滑油に、アミン/アミド摩擦緩和剤及びエステル/アルコール摩擦緩和剤の共同性ブレンドを加えることにより、内燃機関の燃料経済性を改善することができる。

FIG. 1



## 国际調査報告

International Application No. PCT/US 91/05392

**1. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER** (If more than one classification is used, indicate all)

Int. Cl. 5 C 10 M 131/02 // (C 10 M 141/06  
C 10 M 129/76 C 10 M 133/02 ) (C 10 M 133/02 C 10 M 133/08  
C 10 M 133/16 C 10 M 30/06 C 10 M 40/25

**2. FIELDS SEARCHED**

Classification System: C 10 M

**3. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Character of Document, its contents, which corresponds to the reference passages	Reference to Class No.
X	EP, A, 0305538 (IDEMITSU KOSAN CO. LTD) 8 March 1989, see the whole document	1-7, 10, 11
Y	FR, A, 1390948 (SHELL) 25 January 1985, see the whole document	8, 9, 12
Y	GB, A, 2034748 (ETHYL) 11 June 1980, see the whole document	12
A	FR, A, 2444706 (CHEVRON) 18 July 1980, see the whole document	8, 9
Y	GB, A, 2097813 (EXXON) 10 November 1982, see the whole document	12

**4. CERTIFICATION**

Date of Mailing of this International Patent Report: 23-10-1991

Signature of the Patent Office: *E. Toribio* MURIS TORIBIO

International Application No. PCT/US 91/05392

**5. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT** (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET)

Category	Character of Document, its contents, which corresponds to the reference passages	Reference to Class No.
A	EP, A, 0315701 (ETHYL) 4 October 1989, see claims; page 6	1-11
X		1-7, 10, 11
Y		12
A		8, 9
Y	GB, A, 2034747 (ETHYL) 11 June 1980, see the whole document	12

## 国际調査報告

US 9105392  
SA 50336

This report lists the patent family members relating to the patent document cited in the above-mentioned international search report. The members are contained in the European Patent Office EDP file on 13/11/91. The European Patent Office is in no way liable for those particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A- 0305538	08-03-89	WO-A- 8806616	07-09-88
FR-A- 1390948		BE-A- 637871	
		DE-A, C 1444904	27-02-69
		GB-A- 984409	
		NL-C- 131916	
		NL-A- 283779	
GB-A- 2034748	11-06-80	US-A- 4208293	17-06-80
		BE-A- 879884	07-05-80
		CA-A- 1136608	30-11-82
		DE-A, C 2945850	14-05-80
		FR-A, B 2440986	06-06-80
		JP-A- 1354026	24-12-86
		JP-A- 55066996	20-05-80
		JP-B- 61021517	27-05-86
		US-A- 4439336	27-03-84
FR-A- 2444706	18-07-80	CA-A- 1157846	29-11-83
		DE-A- 2949910	03-07-80
		GB-A, B 2038356	23-07-80
		JP-A- 55084394	25-06-80
GB-A- 2097813	10-11-82	AU-B- 554024	07-08-86
		AU-A- 8340582	11-11-82
		BE-A- 893083	05-11-82
		CA-A- 1174660	18-09-84
		DE-A- 3216390	13-01-83
		FR-A, B 2505355	12-11-82
		JP-A- 57187394	18-11-82
		NL-A- 8201866	01-12-82
		US-A- 4683069	28-07-87
EP-A- 0315701	04-10-89	US-A- 4960530	02-10-90
		US-A- 5028345	02-07-91
		EP-A- 0335702	04-10-89
		JP-A- 1299892	04-12-89
		JP-A- 1304185	07-12-89
		US-A- 4960528	02-10-90

For more details about this report, see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/91

## 国际調査報告

US 9105392  
SA 50336

This report lists the patent family members relating to the patent document cited in the above-mentioned international search report. The members are contained in the European Patent Office EDP file on 13/11/91. The European Patent Office is in no way liable for those particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB-A- 2034747	11-06-80	US-A- 4201684	06-05-80
		BE-A- 879883	06-05-80
		CA-A- 1133885	19-10-82
		DE-A, C 2945851	14-05-80
		FR-A, B 2440987	06-06-80
		JP-C- 1289196	14-11-85
		JP-A- 55102693	06-08-80
		JP-B- 60011997	29-03-85

For more details about this report, see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/91

## 第1頁の続き

⑤Int. Cl. 5

識別記号

庁内整理番号

//(C 10 M 141/06  
129: 72  
129: 76  
133: 16)  
C 10 N 30: 06  
40: 25

②発明者 ブロック、リカルド・アルフレ  
ド

②発明者 リア、ジャック

②発明者 バックマン、ハロルド・エリッ  
ク

②発明者 ハロルド、シアウブ

アメリカ合衆国、ニュー・ジャージー州 07076、スコッチ・ブレ  
インズ、アッシュブルック・ドライブ 1532

アメリカ合衆国、ニュー・ジャージー州 08816、イースト・ブラ  
ンスウィック、ジェンセン・ストリート 61

アメリカ合衆国、ニュー・ジャージー州 07901、サミット、ウツ  
ドランド・ドライブ 47、アパートメント 208

アメリカ合衆国、ニュー・ジャージー州 07922、パークレー・ハ  
イツ、リッジ・ドライブ 45